

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07326364 A**

(43) Date of publication of application: **12.12.95**

(51) Int. Cl

H01M 4/86

C04B 35/50

H01M 4/88

H01M 8/02

H01M 8/12

(21) Application number: **06119900**

(22) Date of filing: **01.06.94**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:
NAKANISHI NAOYA
KADOWAKI SHIYOUTEN
KAWAMURA HIROYUKI
TANIGUCHI SHUNSUKE
YASUO KOJI
AKIYAMA YUKINORI
MIYAKE YASUO
SAITO TOSHIHIKO

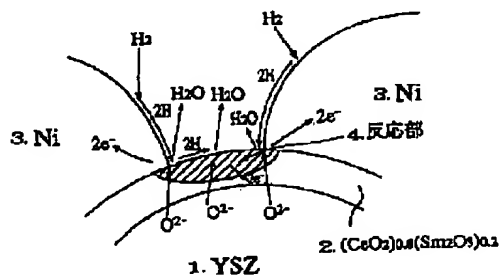
(54) FUEL ELECTRODE FOR FUEL CELL USING SOLID ELECTROLYTE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a high power generation function and restrain a drop in function over long-time operation by reforming the particle surface of a fuel electrode material made of a metal and a ceramic using oxygen ion and electron mixed conductive oxide, and thereby preparing a fuel electrode.

CONSTITUTION: A fuel electrode for a solid electrolytic fuel cell is mainly formed out of metal 3 and surface reformed ceramic with an oxygen ion and electron mixed conductor 2 having both functions of oxygen ion conductivity and electron conductivity attached to the surface of a ceramic particle 1. The oxygen ion and electron mixed conductor 2 is cerium oxide, and composed of one substance selected from groups of $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.2}$, $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.2}$ and $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.2}$, or a mixture of two or more substances selected from the groups.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



09/319688
80 Rec'd PCT/PTO 09 JUN 1999

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 07326364

(43)Date of publication of application: 12.12.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/86
C04B 35/50
H01M 4/88
H01M 8/02
H01M 8/12

(21)Application number: 06119900

(22)Date of filing: 01.06.1994

(71)Applicant:

(72)Inventor:

SANYO ELECTRIC CO LTD

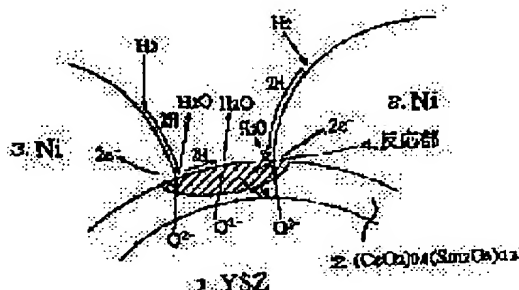
NAKANISHI NAOYA
KADOWAKI SHIYOUTEN
KAWAMURA HIROYUKI
TANIGUCHI SHUNSUKE
YASUO KOJI
AKIYAMA YUKINORI
MIYAKE YASUO
SAITO TOSHIHIKO

(54) FUEL ELECTRODE FOR FUEL CELL USING SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high power generation function and restrain a drop in function over long-time operation by reforming the particle surface of a fuel electrode material made of a metal and a ceramic using oxygen ion and electron mixed conductive oxide, and thereby preparing a fuel electrode.

CONSTITUTION: A fuel electrode for a solid electrolytic fuel cell is mainly formed out of metal 3 and surface reformed ceramic with an oxygen ion and electron mixed conductor 2 having both functions of oxygen ion conductivity and electron conductivity attached to the surface of a ceramic particle 1. The oxygen ion and electron mixed conductor 2 is cerium oxide, and composed of one substance selected from groups of $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.2}$, $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.2}$ and $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.2}$, or a mixture of two or more substances selected from the groups.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

[MENU](#)[SEARCH](#)[INDEX](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-326364

(43)公開日 平成7年 (1995) 12月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86	T			
C 0 4 B 35/50				
H 0 1 M 4/88	T			
8/02	E	9444-4K		
8/12		9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平6-119900	(71)出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22)出願日	平成6年 (1994) 6月1日	(72)発明者	中西 直哉 守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72)発明者	門脇 正天 守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72)発明者	河村 博行 守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中島 司朗

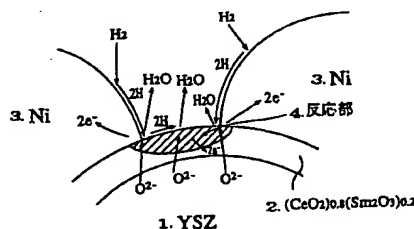
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質燃料電池用燃料極

(57)【要約】

【目的】 従来の燃料極では三相界面に限定されていた電極反応領域を、三相界面周囲にまで拡大させることにより、電極反応面積を増大させ、もって燃料極の発電性能を向上させることを目的とする。

【構成】 金属と、酸素イオン導電性及び電子導電性の両方の性質を有するCe系酸化物などの酸素イオン・電子混合導電体がセラミックス粒子の表面に添着されてなる表面改質セラミックスと、を主構成材料とする固体電解質燃料電池用燃料極であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素イオン導電性及び電子導電性の両方の性質を有する酸素イオン・電子混合導電体がセラミックス粒子の表面に添着されてなる表面改質セラミックスと、金属と、を主構成材料とする固体電解質燃料電池用燃料極。

【請求項2】 前記酸素イオン・電子混合導電体が、Ce系酸化物であることを特徴とする請求項1記載の固体電解質燃料電池用燃料極。

【請求項3】 前記Ce系酸化物が、 $(CeO_2)_{0.8}(Sm_2O_3)_{0.2}$ 、 $(CeO_2)_{0.8}(Y_2O_3)_{0.2}$ 、 $(CeO_2)_{0.8}(La_2O_3)_{0.2}$ よりなる群から1つ選択された物質、または前記群から選択される2以上の物質の混合物であることを特徴とする請求項2記載の固体電解質燃料電池用燃料極。

【請求項4】 前記酸素イオン・電子混合導電体が、プラセオジウム酸化物であることを特徴とする請求項1記載の固体電解質燃料電池用燃料極。

【請求項5】 前記プラセオジウム酸化物が、 PrO_x ($0 < x \leq 3$) であることを特徴とする請求項4記載の固体電解質燃料電池用燃料極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固体電解質燃料電池の燃料極に関し、詳しくはそのような燃料極の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、供給されるガスの化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するので、高い発電効率が期待される。その中であって高温型固体電解質燃料電池は、約1000℃という高温で作動する電池であるため、廃熱の有効利用を図ることにより発電効率をリン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池に比べ層向上させることができる等の利点があり、第三世代の燃料電池として、近年、注目されている。

【0003】 この種の固体電解質燃料電池は、酸化剤側より酸素イオンを電解質中を通過させて燃料極側に移動させ、そこで燃料ガスと反応させ水と電子(e^-)を生成させる一連の電池反応を介して電流を外部に取り出す原理の電池である。したがって、燃料極を構成する電極基材は、熱的安定性に優れかつ電子導電性、ガス透過性、酸素イオン導電性を有するものであることが望まれる。このような特性を備える電極基材として従来より、Ni-YSZ (イットリアで安定化したジルコニア) サーマットが用いられており、このようなサーマット材料は好適に電極反応を営むことができる電極基材として有用である。

【0004】 ところで、このような電極基材で構成された燃料極において、アノード反応が実際に起こっているのは、第4図に示すように、電子電導体であるニッケル

(3)と酸素イオン導電体であるYSZ (1)とアノードガスとの三者が一同に会する三相界面であると考えられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記電極基材を用いた従来の燃料極は、三相界面が限定されているために、充分な発電能力が得られていなかった。また、固体電解質燃料極は1000℃という高い動作温度で運転されるため、従来の燃料極では、電池運転時間の経過とともに電極基材であるNi-YSZサーマット中のニッケルが半溶融状態となり、次第に凝集し粗大粒子化する。このため、NiとYSZとの接触面積が減少し、三相界面が縮少する。よって、電池運転の長期化とともに電極性能が低下するという問題があった。

【0006】 本発明はかかる問題点を解消し、高い発電能力を有するとともに、長時間の運転においても電極反応面積の減少に伴う電極性能の低下を抑制し得た優れた燃料極を提供することを目的とする。

【0007】

20 【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、請求項1の発明は、酸素イオン導電性及び電子導電性の両方の性質を有する酸素イオン・電子混合導電体がセラミックス粒子の表面に添着されてなる表面改質セラミックスと、金属とを主構成材料とする固体電解質燃料電池用燃料極であることを特徴とする。

【0008】 請求項2の発明は、請求項1記載の固体電解質燃料電池用燃料極において、前記酸素イオン・電子混合導電体が、Ce系酸化物であることを特徴とする。請求項3の発明は、請求項2記載の固体電解質燃料電池用燃料極において、前記Ce系酸化物が、 $(CeO_2)_{0.8}(Sm_2O_3)_{0.2}$ 、 $(CeO_2)_{0.8}(Y_2O_3)_{0.2}$ 、 $(CeO_2)_{0.8}(La_2O_3)_{0.2}$ よりなる群から1つ選択された物質、または前記群から選択される2以上の物質の混合物であることを特徴とする。

30 【0009】 請求項4の発明は、請求項1記載の固体電解質燃料電池用燃料極において、前記酸素イオン・電子混合導電体が、プラセオジウム酸化物であることを特徴とする。請求項5の発明は、請求項4記載の固体電解質燃料電池用燃料極において、前記プラセオジウム酸化物が、 PrO_x ($0 < x \leq 3$) であることを特徴とする。

【0010】

40 【作用】 上記構成の本発明では、酸素イオン導電性及び電子導電性の両方の性質を有する酸素イオン・電子混合導電性酸化物が表面に添着された表面改質セラミックスと、金属とを主構成材料とする電極基材を用いて燃料極を構成した。このような構成の電極基材を用いると、NiとYSZとアノードガスが会合する所謂三相界面の周囲に存在する酸素イオン・電子混合導電性酸化物においても、電極反応 (アノード反応) が進行する。つまり、
50 本発明にかかる燃料極では、従来三相界面のみで行われ

ていた電極反応をセラミックス表面に添着された酸素イオン・電子混合導電性酸化物域まで拡大することができるので、発電性能が顕著に向上する。

【0011】更に、熱的影響によりNiの凝集・粗大化が進行し、それに起因して三相界面が減少しても、アノード反応の反応サイトが酸素イオン・電子混合導電性酸化物域まで拡大しているため、反応サイトが減少しない。よって優れた発電能力を長期にわたって維持できる。以上のような酸素イオン・電子混合導電性酸化物の作用により、本発明によれば、高い発電能力を有し、かつ電極性能の低下の少ない燃料極と成し得る。

【0012】ここで、酸素イオン・電子混合導電性酸化物は、還元雰囲気中で、酸素イオン導電性と電子導電性を有するものであればよいが、このような物質として例えば、Ce系酸化物やプラセオジウム酸化物を挙げることができる。Ce系酸化物の具体例としては、 $(CeO_2)_{0.8}(Sm_2O_3)_{0.2}$ 、 $(CeO_2)_{0.8}(Y_2O_3)_{0.2}$ 、 $(CeO_2)_{0.8}(La_2O_3)_{0.2}$ などを挙げることができ、このうち $(CeO_2)_{0.8}(Sm_2O_3)_{0.2}$ が、コストの点で好ましい。また、好ましいプラセオジウム酸化物としては、 PrO_x ($0 < x \leq 3$)が挙げらる。

【0013】なお、前記した各種の酸素イオン・電子混合導電性酸化物は、それぞれ単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。また、セラミックスと酸素イオン・電子混合導電性酸化物の配合比率は特に限定されるものではない。但し、Ce系酸化物は前記YSZに比べて価格が高いため、コストの面からYSZ等を全てCe系酸化物に代替することは実用に適さない。よって、コスト面及び表面改質効果を勘案して、セラミックスの表面改質の目的が充分発揮できる範囲の量を適当に設定するのがよい。例えば下記実施例の記載の方法によれば、10%以下の添着量で充分にその作用効果を発揮させることができる。

【0014】

【実施例】本発明にかかる固体電解質燃料電池用燃料極基材は、次の方法により作製できる。

【燃料極基材の作製】CeとSmのモル比が8:2となるように、稀酸セリウムと稀酸サマリウムとを混合し、この混合溶液の中に3%イットリアで安定化したジルコニア（以下、YSZという）粉末を入れ混合した後、乾燥する。この乾燥粉末を1300~1500℃の炉に入れ、数時間焼成した。このようにして、YSZ粒子表面に約10重量%の $(CeO_2)_{0.8}(Sm_2O_3)_{0.2}$ （酸素イオン・電子混合導電体）を添着せしめた表面改質セラミックスを作製した。

【0015】次に、200重量部の前記表面改質セラミックスと、150重量部の酸化ニッケル(NiO)粉末と、5重量部のバインダ（ポリビニルブチラール樹脂）と、100重量部の溶媒（テルピネオール）とを混合して、燃料極用のスラリーを調製した。このスラリーを8

%イットリアで安定化したジルコニアの緻密な焼成体から成る固体電解質（外寸150mm×150mm、厚さ0.2mm）の一方の面に塗布し焼成して、前記固体電解質表面に燃料極を作製した。

【0016】以下、このようにして表面改質セラミックスを燃料極基材として用いて構成された燃料極を本発明例燃料極Aとし、本発明例燃料極Aと固体電解質が一体となったものを便宜上、発明例燃料極・電解質接合体と称することにする。

10 【比較例】燃料極基材として、表面改質を行わないYSZを用いたこと以外は、上記実施例と同様にして燃料極・固体電解質接合体を作製した。このようにして固体電解質の一方の面に作製した燃料極を比較例燃料極Xとし、比較例燃料極Xと固体電解質が一体となったものを便宜上、比較例燃料極・電解質接合体と称することにする。

20 【0017】【実験】上記実施例で作製した本発明例燃料極・電解質接合体及び比較例燃料極・電解質接合体について、下記製法でそれぞれの燃料極の他方の面に酸化剤極を作製するとともに、公知の他の電池構成部材を組み込んで、図3に示すような固体電解質燃料電池を構成した。そして、これらの電池の特性を調べ、本発明例燃料極Aの性能を評価した。

30 【0018】（酸化剤極の作製）400重量部のLa_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃粉末と、100重量部のYSZ粉末と、5重量部のバインダ（ポリビニルブチラール樹脂）と、70重量部の溶媒（テルピネオール）とを混合してなる酸化剤極用スラリーを、前記それぞれの燃料極・電解質接合体の他方の面に塗布し、焼成した。なお、この焼成は、前記燃料極の焼成と同時であってもよい。

40 【0019】（電池の構造）図3に示す断面模式図を元に実験に用いた電池構造の概要を説明する。固体電解質10（外寸150mm×150mm、厚さ0.2mm）の各々の面に、燃料極12と酸化剤極13が配置されてセル14が形成されている。そして、固体電解質10の電極形成面にはそれぞれ燃料極側集電体17、酸化剤極側集電体18が配置され、また固体電解質10の電極非塗布面にはシール材19が配置され、それらを一對のセパレータ15、16が挟持するように配置された構造をしている。なお、前記燃料極側集電体17にはNiフェルトを、酸化剤極側集電体18には繊維状インコネル合金をそれぞれ使用した。

【0020】以下、本発明例燃料極Aを使用した電池を本発明適用電池A_例、比較例燃料極Xを使用した電池を比較例電池X_例と称する。

50 （実験条件）電池作動温度1000℃、放電電流密度300mA/cm²で1000時間連続運転し、経時的に電池電圧を測定した。なお、この電池作動温度中では、燃料極基材の作製時に使用した酸化ニッケルは、高温水素雰囲気下で金属であるニッケルに還元された状態で存

在している。

【0021】測定結果を図2に示す。図2から明らかなように、本発明適用電池A_{0.11}は、電池運転当初から1000時間経過後まで全く電池電圧の低下が認められなかった。これに対し比較例電池X_{0.11}は、運転当初の電池電圧が本発明適用電池A_{0.11}より低いとともに、運転時間の経過とともに電池電圧が低下する傾向が認められた。

【0022】ここにおいて、本発明適用電池A_{0.11}と比較例電池X_{0.11}とは、A_{0.11}が表面改質セラミックス(YSZ)を電極材料として用いて構成した燃料極であり、X_{0.11}が表面改質を行わないセラミックス(YSZ)を用いた燃料極である点のみが異なる。よって上記実験結果は、表面改質の有無による差であり、本発明にかかる燃料極は、従来の燃料極(比較例)に比べ電極性能に優れていると結論できる。この理由を燃料極での電気化学反応の機構を示す模式図を用い説明する。

【0023】図4は、従来の燃料極におけるアノード反応を模式的に示す図である。アノード反応は、燃料極全体で起きるのではなく、図4に示すが如く、Niなどの電子導電体(3)と、YSZなどの酸素イオン導電体

(1)と、燃料ガスが会合する所謂三相界面において生じている。ところが、従来の燃料極では必ずしも三相界面が多くなく、またNiとYSZとは互いに濡れ性が悪いいため、電池を長時間運転した場合、1000℃程の高温によりNiが半熔融状態となり次第に凝集・粗大粒子化して、YSZとの接触面積を減少させ三相界面を減縮させる。

【0024】即ち、比較例電池X_{0.11}では、燃料極の三相界面が少ないため、運転当初においても電池電圧が低く、また電池運転経過に伴い三相界面が減縮するため、電池電圧の低下傾向が見られたものと考えられる。一方、酸素イオン・電子混合導電体を表面に添着した表面改質セラミックスを用いてなる本発明例燃料極Aでは、YSZ(1)表面に添着された酸素イオン・電子混合導電体が酸素イオンと電子を導電し得るためこの領域においても三相界面と同様に電極反応が行われると考えられる。つまり、従来の燃料極では三相界面に限定されていたアノード反応面積が図1の斜線部分(反応部4)にまで拡大するので、その分発電能力が向上する。またNiの凝集・粗大化により三相界面が減少しても、酸素イオン・電子混合導電体が反応サイトを維持しているので、高い発電能力が維持される。

【0025】このようにセラミックス表面に添着された酸素イオン・電子混合導電体が、アノード反応面積の拡大と電極劣化の防止という2つの作用効果を発揮することにより、本発明例燃料極Aは、比較例燃料極Xに比べ電極性能が高いとともに、長期にわたりその性能が維持できる。よって、本発明適用電池A_{0.11}では、電池運転当初から高い電池電圧が得られるとともに、長時間の運

転においても電池電圧の低下がなかったものと考えられる。

【0026】【その他の事項】上記実施例では、表面改質セラミックス燃料極基材とは固体燃料電池用の燃料極を構成するための材料であって、上記表面改質セラミックス以外の構成材料を含むものであってもよい。また表面改質セラミックスの作製方法は上記方法に限られるものではない。要はセラミックス粒子表面に(CeO₂)_{0.8}(Sm₂O₃)_{0.2}等の酸素イオン・電子混合導電体を添着できる方法であればよく、例えばCeやSm等の酸素イオン・電子混合導電体を構成する元素と有機物との錯体化合物を作製し、または有機物のカルボニル末端に前記元素を付加した化合物を作製し、これらの化合物の適量をNiO(酸化ニッケル)-YSZスラリーに添加して焼結する方法によっても表面改質セラミックスを作製することができる。

【0027】更に、上記実施例では表面改質物質を(CeO₂)_{0.8}(Sm₂O₃)_{0.2}としたが、表面改質物質は、固体電解質燃料電池の動作温度において、酸素イオン・電子混合導電体を有する物質であればよく、このような物質として例えば、(CeO₂)_{0.8}(Sm₂O₃)_{0.2}、(CeO₂)_{0.8}(Y₂O₃)_{0.2}、(CeO₂)_{0.8}(La₂O₃)_{0.2}、PrO₂(但し、0<x≤3)よりなる群から1つ選択された物質、または前記群から選択される2以上の物質の混合物が挙げられる。

【0028】

【発明の効果】以上の本発明によれば、電解質と一對の電極からなる固体電解質燃料電池において、金属とセラミックスよりなる燃料極材料の粒子の表面を酸素イオン・電子混合導電性酸化物にて改質し、それを燃料極として用いることにより、従来の反応部に加え、改質酸化物相-ガス相間でも反応が起こるため、反応面積及び反応性が増加し電池特性が向上する。また長期の作動に際してのNi粒子の焼結による反応面積の減少を抑制することにより、電池寿命が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる固体電解質燃料電池用燃料極の主要部の拡大模式図である。

【図2】本発明にかかる固体電解質燃料電池用燃料極Aを用いた燃料電池A_{0.11}と、比較例燃料極Xを用いて構成した比較電池X_{0.11}についての、電池特性を示すグラフである。

【図3】燃料極性能を調べるために組み立てられた実験用燃料電池の断面模式図である。

【図4】比較例燃料極(従来例)の主要部の拡大模式図である。

【符号の説明】

1 イットリア安定化ジルコニア(セラミックス粒子)

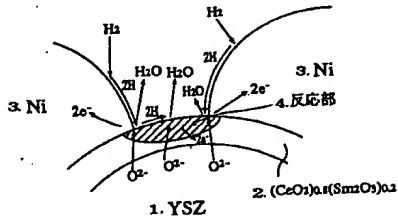
2 (CeO₂)_{0.8}(Sm₂O₃)_{0.2}(酸素イオン・電子

混合導電体)

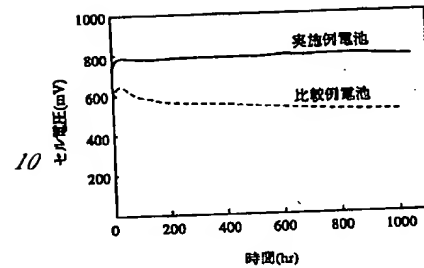
3 ニッケル (金属)

4 電極反応部

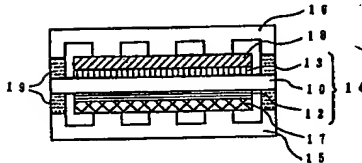
【図1】



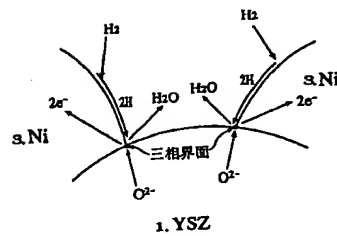
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 谷口 俊輔
守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(72)発明者 安尾 耕司
守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(72)発明者 秋山 幸徳
守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(72)発明者 三宅 泰夫
守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(72)発明者 齋藤 俊彦
守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内